

⑤1

Int. Cl. 2:

C 07 C 125-06

①9 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

A 01 N 9-20

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 24 33 410 A1

①1

Offenlegungsschrift 24 33 410

②1

Aktenzeichen:

P 24 33 410.9-42

②2

Anmeldetag:

11. 7. 74

④3

Offenlegungstag:

30. 1. 75

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

11. 7. 73 USA 378089

⑤4

Bezeichnung:

Fungicide Verbindungen und Mittel

⑦1

Anmelder:

Troy Chemical Corp., Newark, N.J. (V.St.A.)

⑦4

Vertreter:

Abitz, W., Dr.-Ing.; Morf, D., Dr.; Brauns, H.-A., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.;
Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦2

Erfinder:

Singer, William, Teaneck, N.J. (V.St.A.)

DT 24 33 410 A1

DR.-ING. WALTER ABITZ
DR. DIETER F. MORF
DR. HANS-A. BRAUNS
Patentanwälte

München, 11. Juli 1974

Postanschrift / Postal Address
8 München 86, Postfach 860109

Pienzenauerstraße 28
Telefon 98 32 22
Telegramme: Chemindus München

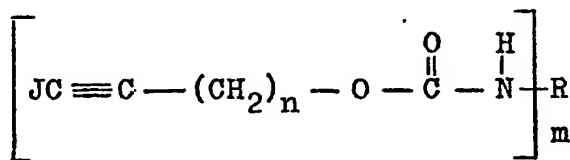
378 089

2433410

TROY CHEMICAL CORPORATION
338 Wilson Avenue, Newark, New Jersey, V. St. A.

Fungicide Verbindungen und Mittel

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue Klasse von Urethanverbindungen. Im besonderen betrifft die Erfindung bestimmte Vertreter dieser Verbindungsklasse, von denen festgestellt wurde, daß sie eine hervorragende fungicide Wirksamkeit besitzen. Diese neuen Verbindungen können als Derivate von 1-jodsubstituierten niederen Alkinen mit der nachstehenden allgemeinen Formel angesehen werden



in der R einen ein- bis dreiwertigen (entsprechend m) substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Aryl- oder Alkarylrest mit 1 bis höchstens 20 Kohlenstoffatomen bedeutet sowie m und n gleich oder verschieden sind und jeweils eine ganze Zahl von 1 bis 3 darstellen.

Als wirksamste und leistungsfähigste Verbindungsklasse unter den

derzeit bekannten Fungiciden werden gewöhnlich die organisch substituierten Quecksilberverbindungen angesehen. Der besondere Wert dieser Verbindungen bestand darin, daß sie dem Angriff einer Vielzahl von Mikroorganismen Einhalt gebieten, in niedriger Konzentration einsetzbar sind und eine bemerkenswerte Dauerhaftigkeit aufweisen, wenn diese Eigenschaft (wie bei Oberflächenüberzügen) erwünscht ist. In jüngerer Zeit haben diese Verbindungen jedoch wegen der durch sie verursachten toxischen und ökologischen Gefahren an Wert verloren, und sie treten daher als handelsübliche Fungicide immer mehr in den Hintergrund.

Nachstehend sind weitere entwickelte und im Verlauf der Zeit als Ersatz für Quecksilberverbindungen auf den Markt gebrachte Fungicide angeführt; keines dieser Fungicide hat sich jedoch als gänzlich zufriedenstellend erwiesen.

- a) Captan $\text{N}-(\text{Trichlormethylthio})-4\text{-cyclohexen-1,2-dicarboximid}$: nicht hydrolysebeständig, insbesondere in alkalischen Systemen;
- b) trans-Di-n-propyl-1,2-äthen: nicht beständig in wäßrigen Systemen;
- c) 4-Methylsulfonyltetrachlorpyridin: nicht stabil in alkalischen Systemen;
- d) 2-(4-Thiazolyl)-benzimidazol: relativ unwirksam gegenüber *Alternaria* sp. (einem in südlichen Gebieten häufig vorkommenden Mikroorganismus) und teuer;
- e) p-Chlor(oder -Methyl)-phenyldijodmethylsulfon: bewirkt Vergilbung, ist in Systemen auf Ölgrundlage unwirksam sowie relativ wenig witterungsbeständig;
- f) Octylisothiazolon: ist relativ wenig witterungsbeständig, erfordert Zinkoxid als Synergisten und ist teuer.

Es wurden bereits bestimmte halogenierte acetylenische Alkohole und deren Derivate beschrieben. Die erfindungsgemäßen Urethanverbindungen sind jedoch neu; sie fallen weder als Fungicide noch ansonsten unter den Stand der Technik.

Aus der USA-Patentschrift 1 841 768 ist die Herstellung von chlor-

und bromsubstituierten Äthincarbinolen bekannt. Den Verbindungen wird pharmazeutischer Wert und therapeutische Verwendbarkeit zugeschrieben. Die USA-Patentschrift 2 989 568 betrifft ebenfalls die Herstellung von chlor- und bromsubstituierten acetylenischen Alkoholen. Es wird ausgeführt, daß sich diese Verbindungen als Korrosionsinhibitoren und Inhibitoren für galvanische Bäder eignen. Allgemein ausgedrückt, sind in den vorgenannten beiden Patentschriften tertiäre Alkohole beschrieben, wobei lediglich chlor- und bromsubstituierte Verbindungen angeführt sind. Jodverbindungen werden nicht erwähnt.

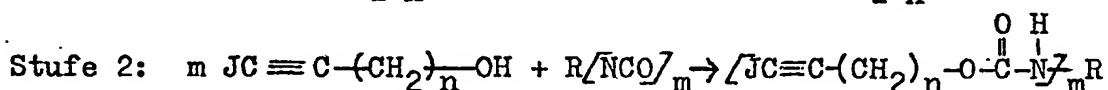
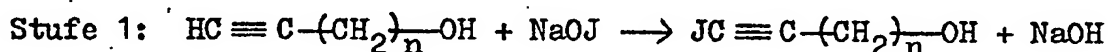
In der USA-Patentschrift 3 203 986 sind Carbamate (Urethane) von 4-Halogen-2-butinen beschrieben. Bei diesen Verbindungen ist das Halogenatom an ein Kohlenstoffatom gebunden, welches von dem Kohlenstoffatom, von welchem die acetylenische Bindung ausgeht, verschieden ist. Den Verbindungen werden biocide Eigenschaften einschließlich einiger unterschiedlicher Wirkungen, wie pflanzenwachstumsregelnde und herbicide Aktivitäten, zugeschrieben. Die Grundstruktur dieser Verbindungen unterscheidet sich von jener der erfindungsgemäßen Verbindungen in chemischer Hinsicht deutlich dadurch, daß das Halogenatom vom acetylenischen Kohlenstoffatom durch eine Methylengruppe getrennt ist.

Die USA-Patentschrift 2 791 603 betrifft Carbamate (Urethane) von tertiären acetylenischen Carbinolen, welche als Antikonvulsiva verwendbar sind. Die Verbindungen der Erfindung stellen weder tertiäre Verbindungen dar, noch sollen letztere Verbindungen unter die Erfindung fallen.

In der USA-Patentschrift 3 436 402 sind bestimmte halogenierte Carbamate von diarylsubstituierten Alkinen beschrieben. Die Erfindung erstreckt sich dagegen nicht auf Verbindungen mit in den betreffenden Stellungen befindlichen Arylresten. Ferner sind in der letzteren USA-Patentschrift keinerlei jodsubstituierte Verbindungen erwähnt, die jenen der Erfindung ähnlich sind.

Das zweckmäßigste Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindun-

gen der Erfindung besteht darin, daß man (1) den passenden acetylenischen Alkohol jodiert und anschließend (2) durch Umsetzung des Reaktionsprodukts mit einem Isocyanat das entsprechende Urethan herstellt. Diese Reaktionen sind nicht neu und können gemäß dem nachstehenden typischen Reaktionsschema erfolgen:



In den obigen Formeln und Reaktionsgleichungen haben R, n und m jeweils die vorstehend angegebene Bedeutung.

Wenn der Rest R mehr als eine Bindung aufweist, d.h. die Verbindung $\text{R} \left[\text{NCO} \right]_m$ ein Diisocyanat oder Triisocyanat ist, können Urethanverbindungen mit bis zu drei Iminobindungen erzeugt werden. Diese Verbindungen fallen ebenfalls unter die vorliegende Erfindung.

Die vorgenannte Stufe 1, d.h. eine Halogenierung von Alkinen, stellt eine bekannte Umsetzung dar. Die Jodierung wird zweckmäßig mit Natriumhypochlorit und einem Alkalijodid durchgeführt. Man versetzt das Reaktionsgemisch vor der Hypochloritzugabe mit einer wäßrigen Lösung eines geringen molaren Überschusses von Natrium- oder Kaliumjodid. Die Produktisolierung erfolgt zweckmäßig durch Extraktion mit Äther. Man trocknet den Ätherextrakt über wasserfreiem Natriumsulfat und läßt den Äther bei Raumtemperatur abdampfen. Als Rückstand verbleibt das Jodzwischenprodukt, welches anschließend mit einem Isocyanat gemäß Stufe 2 des obigen Reaktionsschemas zum Urethan-Endprodukt weiter umgesetzt werden kann.

Die Stufe 2, d.h. die Umsetzung mit einem Isocyanat, ist ebenfalls bekannt. Zu ihrer Durchführung löst man den in der vorstehend beschriebenen Weise hergestellten jodierten acetylenischen Alkohol in einem Übermaß von wasserfreiem Tetrahydrofuran. Man fügt einen geringen stöchiometrischen Überschuß des Isocyanats und anschließend geringe Anteile Triäthylamin und Dibutylzinndilaurat hinzu.

5

Der vollständige Ansatz wird in ein Reaktionsgefäß gegeben, welches dicht verschlossen und 24 Stunden auf 50 bis 60°C erwärmt wird. Im Anschluß daran läßt man die flüchtigen Anteile bei Raumtemperatur abdampfen. Der erhaltene Rückstand ist das Urethan-Produkt.

Man kann die Urethanverbindungen gewünschtenfalls mit Hilfe eines geeigneten Lösungsmittels und unter Anwendung einer brauchbaren Isoliermethode reinigen.

Für den Einsatz als Fungicid brauchen die Urethane nicht vollständig gereinigt zu werden. Einige der Produkte stellen feste, andere flüssige Substanzen (häufig Öle) dar. Halogenacetylenverbindungen weisen eine gewisse Unbeständigkeit auf; die erhaltenen Produkte können einige Zersetzungs- oder Sekundärreaktionsprodukte enthalten. Diese Verunreinigungen beeinträchtigen die fungicide Wirksamkeit der Halogenacetylenverbindungen nicht, erschweren jedoch die Erzielung sehr genauer physikalischer Konstanten. Analysen haben jedoch Ergebnisse geliefert, die mit den angegebenen Strukturen im Einklang stehen.

Es ist nicht beabsichtigt, die Herstellung der Verbindungen auf die vorstehend beschriebene exakte Verfahrensweise oder die vorgenannten Stufen zu beschränken. Man kann natürlich jede beliebige gleichwertige Arbeitsweise anwenden, welche dieselben Endprodukte liefert.

Die vorgenannten Verbindungen weisen gegenüber den bisher verfügbaren Fungiciden mehrere Vorteile auf. Die Urethane sind ausgezeichnete Fungicide für alle Arten von Anstrich- oder Überzugsmitteln. Sie sind hydrolysebeständig und können in Systemen auf sowohl Latex- als auch Ölgrundlage eingesetzt werden. Sie sind in zahlreichen Lösungsmitteln löslich und können daher leicht mit dem Ziel einer zweckmäßigeren oder einfacheren Anwendung verdünnt werden. Aufgrund ihrer Verträglichkeit, geringen Färbung und hoher Wirksamkeit können sie mit Vorteil als Fungicide in Kunststoffen sowie zur Imprägnierung von Holz, Leder, Papier, Textilgut oder anderen Ma-

terialien eingesetzt werden.

Prüfungen zeigen, daß die Toxizität und Hautreizwirkung wesentlich geringer sind als im Falle von Quecksilberverbindungen, was zu einer Erweiterung des Einsatzgebietes der Verbindungen führt.

Man kann die erfindungsgemäßen Urethane auf Basismaterialien bzw. Untergründe aufbringen (oder den betreffenden Materialien einverleiben), welche dem Angriff der verschiedensten Pilzpopulationen widerstehen müssen. Diese Verbindungen besitzen eine extrem hohe Wirksamkeit gegenüber den drei bedeutendsten Pilzorganismen, d.h. *Aspergillus niger*, *Pullularia pullulans* und *Alternaria* sp.; sie sind daher hinsichtlich der Wirksamkeit gegenüber den verschiedensten Pilzarten (fungi) mit den Quecksilberverbindungen vergleichbar.

Man kann die vorgenannten Verbindungen natürlich nach den verschiedensten Methoden auf Oberflächen aufbringen. Man kann sie zu diesem Zweck in einen Überzug bzw. ein Überzugsmittel einbringen, nach Vermischen mit pulverförmigen Verdünnungsmitteln aufstäuben oder zur Aufbringung in einem Lösungsmittel lösen oder in Wasser emulgieren und anschließend in einem Nicht-Lösungsmittel dispergieren. Die jeweilige Aufbringungsmethode bestimmt sich im allgemeinen nach dem beabsichtigten speziellen Anwendungszweck.

Der zur Erzielung des gewünschten Ergebnisses erforderliche Prozentanteil der aktiven Verbindung hängt in gewissem Maße von der eingesetzten Verbindung, dem zu schützenden Untergrund, den Bedingungen für das Pilzwachstum und dem gewünschten Schutzausmaß ab. Im allgemeinen liegen die Konzentrationen in der angewendeten Zusammensetzung jedoch im Bereich von 0,01 bis 4 %. Wenn R ein 6 oder weniger Kohlenstoffatome aufweisender Rest ist, liegen die verwendeten Anteile gewöhnlich im Bereich von 0,05 bis 2 %.

Die nachstehenden Beispiele dienen lediglich der Erläuterung und sollen die Erfindung in keiner Weise beschränken.

Man arbeitet nach dem vorstehend beschriebenen allgemeinen Herstel-

lungsverfahren, wo dieses anwendbar ist; dabei verwendet man die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Zwischenprodukte.

B e i s p i e l 1

Man stellt aus 3-Hydroxy-1-jodpropin (Fp. 43 bis 44°C) und den nachstehenden Isocyanaten Urethane her. Die Urethane werden durch Umkristallisation aus dem angegebenen Lösungsmittel gereinigt. Zur Identifizierung jedes Urethan-Produkts wird der Jodprozentanteil bestimmt.

<u>Isocyanat</u>	<u>physikalischer Zustand des Produkts</u>	<u>Reinigungslösungsmittel</u>	<u>Fp., °C</u>	<u>Jod, %</u>
1) Methyl	fest	--	52 bis 56	53,5
2) Butyl	fest	Butanol + Petroläther	65 bis 67	45,4
3) Cyclohexyl	fest	Methanol	118 bis 120	41,3
4) Phenyl	fest	Methanol	143 bis 146	42,39
5) Hexamethylen- diisocyanat	gemischte Festsubstanzen	Äther	113 bis 116 (1 Fraktion)	47,7
6) Octadecyl	fest	Methanol	73 bis 75	26,75
7) tert.-Butyl	fest	Methanol	80 bis 84	45,4
8) Allyl	dunkle Flüssigkeit	--	--	48,0
9) Dodecyl	fest	Methanol	54 bis 56	32,35
10) Octyl	Paste	Butanol + Petroläther	75 bis 79	37,85
11) Hexyl	Paste	Butanol + Petroläther	30 bis 33	41,33

Die Untersuchung der Toxizität der 3-Hydroxy-1-jodpropinverbindung (2) von Beispiel 1 (des Butylderivats) ergibt einen LD₅₀-Wert von 1,58 g/kg. Die Verbindung weist keine dermale Toxizität auf und ist kein ausgesprochener Reizstoff.

Die chemischen Strukturen aller in Beispiel 1/(1) bis (11) beschriebenen Urethane stehen mit der allgemeinen erfindungsgemäßen Struktur im Einklang; diese Verbindungen und ihre Anwendungen fallen unter die Erfindung.

B e i s p i e l 2

Man stellt aus 4-Hydroxy-1-jodbutin und den nachstehenden Isocyanaten Urethane her:

1) Butyl	fest	Butanol + Petroläther	54 bis 56°C	43,1
2) Methyl	fest	Butanol + Petroläther	75 bis 77°C	50,5
3) Hexyl	fest (wachsartig)	Butanol + Petroläther	40 bis 43°C	39,2

Die Struktur dieser Verbindungen steht ebenfalls mit der vorgenannten allgemeinen Formel im Einklang; die Verbindungen und ihre Anwendungen fallen unter die Erfindung.

B e i s p i e l 3

Man stellt aus 3,3-Dimethyl-3-hydroxy-1-jodpropin (Fp. 32 bis 34°C) und den nachstehenden Isocyanaten Urethane her:

<u>Isocyanat</u>	<u>Produktzustand</u>	<u>Reinigungslösungsmittel</u>	<u>Fp., °C</u>
1) Methyl	Paste		
2) Butyl	flüssig		
3) Cyclohexyl	Paste	Butanol + Petroläther	210 bis 212
4) Octadecyl	fest + Paste	Methanol	83 bis 85
5) tert.-Butyl	Paste	Äther	237 bis 239
6) Allyl	flüssig		
7) Dodecyl	Paste	Butanol + Petroläther	104 bis 107
8) Octyl	Paste	Petroläther	75 bis 78
9) Hexyl	flüssig + fest	Äther	73 bis 76

Es sei festgestellt, daß sich die vorgenannten Urethane von einem tertiären acetylenischen Alkohol ableiten und somit nicht unter die allgemeine Struktur der erfindungsgemäßen Verbindungen fallen. Sie befinden sich außerhalb des erfindungsgemäßen Rahmens und dienen lediglich Vergleichszwecken.

Beispiel 4

Man stellt aus 1-Brom-3-hydroxypropin und dem nachstehenden Isocyanat ein Urethan her:

- 1) Butyl fest bei 0°C
 Paste bei Raumtemperatur

Beispiel 5

Man stellt aus 4-Hydroxy-1-brombutin und den nachstehenden Isocyanaten Urethane her:

- 1) Butyl flüssig
- 2) Propyl niedrigschmelzende (etwa 150°C) Festsubstanz

Es sei festgestellt, daß die Urethane in Beispiel 4 und 5 ein Bromatom anstelle eines Jodatoms enthalten. Diese Bromurethane liegen außerhalb des erfindungsgemäßen Rahmens und dienen lediglich Vergleichszwecken.

Beispiel 6

Man stellt aus 3,3-Dimethyl-3-hydroxy-1-brompropin und den nachstehenden Isocyanaten Urethane her:

- 1) Butyl flüssig
- 2) Äthyl flüssig + fest
- 3) Propyl

Diese Urethane enthalten Bromatome anstelle von Jodatomen und leiten sich außerdem von tertiären acetylenischen Alkoholen ab. Sie fallen nicht unter die Erfindung.

Für die Prüfung als potentielle Fungicide werden viele der vorgenannten Urethanverbindungen in einem Anteil von 2 % in drei Stoffzusammensetzungen eingebracht. Obwohl die verwendeten Stoffzusammensetzungen Anstrichmittel darstellen, liefern derartige Zusammensetzungen lediglich eine zweckmäßige Methode zur gleichmäßigen Verteilung des Fungicids bei der Durchführung der geeigneten Tests.

10

Von Verbindungen, welche bei der nachstehend beschriebenen biologischen Prüfmethode gut abschneiden, kann erwartet werden, daß sie auch in anderen Stoffzusammensetzungen aktiv sind. Ein Grund dafür besteht darin, daß das Polyvinylacetatlatex-System ein wäßriges System mit einem p_H -Wert unterhalb 7, das Acryllatex-System ein wäßriges System mit einem p_H -Wert oberhalb 7 und das Leinöl-Anstrichmittel ein nicht-wäßriges System darstellen.

Die Wirkung von Fungiciden in Anstrichmitteln ist störenden Einflüssen ausgesetzt. Es sind zahlreiche Bestandteile in den Anstrichmitteln enthalten, welche mit den betreffenden Verbindungen reagieren oder diese Verbindungen inaktivieren können. Die verwendeten Organismen sind ziemlich vital. Die praktische Erfahrung zeigt beispielsweise, daß viele in der Landwirtschaft einsetzbare Verbindungen für Anstrichmittel völlig unbrauchbar sind.

Beispiel 7

Getestete Rezepturen

A) Polyvinylacetatlatex-Außenüberzug

	kg/100 Liter (lbs/100 gals) (angenähert)
anionisches Pigmentdispergiermittel	1,20 (10)
wasserdispergierbares Lecithin	0,24 (2)
Äthylenglykol	1,80 (15)
Carbitol (Diäthylenglykolmonoäthyläther)	1,20 (10)
Wasser	50,40 (420)
Hydroxyäthylcellulose	0,36 (3)
Antischäummittel	0,24 (2)
Titandioxid (Rutil)	27,00 (225)
Titandioxid (Anatas)	6,00 (50)
Aluminiumsilikat	10,20 (85)
Glimmer mit einer Korngröße von 44μ (325 mesh)	6,00 (50)
<hr/> <u>Dispers</u> <hr/>	
Lecithin	0,36 (3)
Polyvinylacetatlatex (55 % Feststoffgehalt)	42,00 (350)

kg/100 Liter
(lbs/100 gals)
(angenähert)

AA

B) Acryllatex-Außenüberzug

anionisches Pigmentdispersionmittel	1,20 (10)
nicht-ionogenes Netzmittel	0,30 (2,5)
Antischäummittel	0,24 (2)
Wasser	27,60 (230)
Äthylenglykol	3,00 (25)
Hydroxyäthylcellulose	0,36 (3)
Titandioxid (Rutil)	27,00 (225)
Titandioxid (Anatas)	3,00 (25)
Aluminiumsilikat	9,60 (80)
Calciumcarbonat	15,00 (125)

Dispers

Acryllatex (47 % Feststoffgehalt)	48,00 (400)
Antischäummittel	0,12 (1)
Ammoniak (28 %)	1,20 (10)

C) Bleifreies Leinöl-Hausanstrichmittel

bis zur Mikron-Größenordnung zerkleinertes Castor Wax*) (Schwebemittel)	0,60 (5)
Titandioxid (Rutil)	36,00 (300)
Aluminiumsilikat	36,00 (300)
Leinöl-Standöl	27,00 (225)

Dreiwalzenstuhl

alkaliraffiniertes Leinöl	9,00 (75)
23 % Phthalsäureanhydrid-Soja-Alkydharz (60 % Feststoffgehalt)	9,00 (75)
Mineral spirits (Terpentinölersatz)	23,40 (195)
Kobaltnaphthenat-Trockenstoff (6 %)	0,36 (3)
Calciumnaphthenat-Trockenstoff (4 %)	0,18 (9)

*) aus hydriertem Rizinusöl bestehendes hartes Wachs oder Pulver

Testmethode zur Bestimmung der Schimmelbeständigkeit von Anstrich-
filmen

Verfahren

- 1) Ein Bürstenstrich des zu testenden Anstrichmittels wird auf eine Seite eines Whatman Nr.1-Filterpapierblatts aufgebracht
- 2) Zur Verbesserung der Anstrichmittelverteilung bringt man den

Überzug in der Weise auf, daß man zuerst entlang der Längsseite des Blattes, anschließend senkrecht dazu entlang der Breitseite des Blattes und schließlich nochmals entlang der Längsseite des Blattes bürstet.

- 3) Man läßt den Überzug ausreichend lange (im allgemeinen 24 Stunden) trocknen und bringt danach in der vorstehend beschriebenen Weise einen zweiten Überzug auf.
- 4) Bei allen Systemen: nach gründlicher Trocknung des zweiten Überzugs schneidet man einen Teil des Blattes zu quadratischen Prüfkörpern mit einer Kantenlänge von 3,18 cm (1,25 in).
- 5) Nach einer gebräuchlichen aseptischen mikrobiologischen Methode werden die quadratischen Prüfkörper sofort in siedendes Wasser eingetaucht, um den Überzug oberflächlich zu sterilisieren. Die sterilisierten quadratischen Prüfkörper werden dann sofort mit der Anstrichseite nach oben in die Mitte von erstarrten Malzagar enthaltenden Petrischalen gelegt, welche durch gleichmäßige Verteilung einer 1 ml-Suspension des zu prüfenden Pilzes, d.h. *Pullularia pullulans* oder *Alternaria* sp., beimpft wurden.
- 6) Jede Probe wird in dreifacher Ausfertigung dem Test unterzogen.
- 7) Nachdem die quadratischen Prüfkörper in Petrischalen gelegt wurden, werden sie oberflächlich mit einer verdünnten Suspension des zu prüfenden Pilzes beimpft.
- 8) Die Inkubierung wird bei 28°C und ungefähr 90 % relativer Feuchtigkeit während 3 Wochen durchgeführt.
- 9) Die Beobachtungen werden während der dreiwöchigen Bebrütungs-dauer wöchentlich notiert.
- 10) Die Bewertungen der Verbindungen aufgrund des Tests besitzen die nachstehende Bedeutung:
 - Z = Zone der Inhibierung des Wachstums des zu prüfenden Pilzes rings um die Probe
 - 0 = kein Pilzwachstum auf der Probe - Anstrichfragment klar
 - 2 = sehr schwaches Pilzwachstum auf der Probe
 - 4 = schwaches Pilzwachstum auf der Probe
 - 6 = mäßiges Pilzwachstum auf der Probe
 - 8 = mäßig starkes Pilzwachstum auf der Probe
 - 10 = ausgeprägtes Pilzwachstum auf der Probe (keine Wirkung) (Mißerfolg)

A3

Ergebnisse der biologischen Prüfungen

<u>Fungicid</u>	<u>Polyvinylacetat (A)</u>		<u>Acryl (B)</u>		<u>Leinöl (C)</u>	
	<u>Alt.</u>	<u>Pull.</u>	<u>Alt.</u>	<u>Pull.</u>	<u>Alt.</u>	<u>Pull.</u>
keines (Vergleich)	10	8	10	6	10	8
Phenylquecksilber (Vergleich)	Z	Z	Z	Z	Z	Z
Beispiel 1-1)	Z	Z	Z	Z	Z	Z
1-2)	Z	Z	Z	Z	Z	Z
1-3)	0	Z	0	Z	Z	0
1-4)	Z	Z	0	0	0	0
1-5)	Z	2	0	0	0	0
1-6)	10	4	10	2	6	0
1-7)	Z	Z	Z	Z	Z	Z
1-8)	Z	Z	Z	Z	Z	Z
1-9)	10	2	10	6	6	0
1-10)	2	0	0	0	8	0
1-11)	Z	Z	0	Z	Z	Z
2-1)	Z	Z	Z	Z	0	0
2-2)	Z	Z	Z	Z	10	4
2-3)	0	0	0	0	10	4
3-1)	4	10	10	6	10	8
3-2)	4	10	10	6	6	8
3-3)	4	10	10	6	10	0
3-4)	4	10	10	6	10	0
3-5)	2	10	4	0	10	0
3-6)	10	2	10	6	10	10
3-7)	10	4	10	6	10	10
3-8)	10	4	10	2	10	10
4-1)	10	10	8	2	10	8
5-1)	10	10	10	Z	10	10
5-2)	10	8	10	4	10	10
5-3)	10	8	10	4	10	10
6-1)	10	10	10	2	10	10
6-2)	10	8	10	2	10	10

Die vorgenannten biologischen Versuchs- und Vergleichstests zeigen, daß die in Beispiel 1 und 2 beschriebenen erfindungsgemäßen Ure-

14

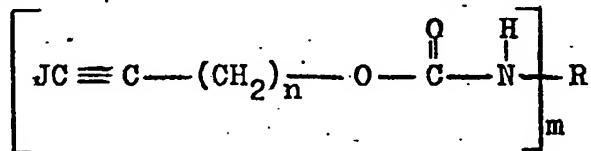
thanverbindungen bei Einverleibung in alle drei Oberflächenüberzugsmittel eine sehr gute Wirksamkeit gegenüber den beiden Testpilzen aufweisen.

Andererseits zeigen die Urethanverbindungen von Beispiel 3, 4, 5 und 6, welche nicht unter die Erfindung fallen, bei Einverleibung in die genannten Oberflächenüberzugsmittel gemäß der Testskala eine wesentlich geringere Wirksamkeit gegenüber den beiden Versuchspilzen.

Man erkennt somit deutlich, daß die von tertiären acetylenischen Alkoholen abgeleiteten Urethane eine nicht so hohe Wirksamkeit als Fungicide als die sich von den primären acetylenischen Alkoholen ableitenden Urethane aufweisen. Auch sind die bromsubstituierten Urethane wesentlich weniger wirksam als die jodsubstituierten Urethane.

15
P a t e n t a n s p r ü c h e

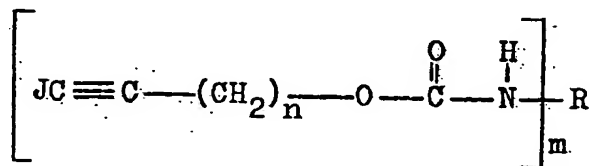
1. Verbindungen der nachstehenden allgemeinen Formel



in der R einen ein- bis dreiwertigen (entsprechend m), substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Aryl- oder Alkarylrest mit 1 bis höchstens 20 Kohlenstoffatomen bedeutet sowie m und n gleich oder verschieden sind und jeweils eine ganze Zahl von 1 bis 3 darstellen.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß m in der allgemeinen Formel 1 ist.
3. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß m in der allgemeinen Formel 2 ist.
4. Butylurethan von 3-Hydroxy-1-jodpropin.
5. tert.-Butylurethan von 3-Hydroxy-1-jodpropin.
6. Cyclohexylurethan von 3-Hydroxy-1-jodpropin.
7. Phenylurethan von 3-Hydroxy-1-jodpropin.
8. Hexylurethan von 3-Hydroxy-1-jodpropin.
9. Methylurethan von 3-Hydroxy-1-jodpropin.
10. Hexamethylen-diurethane von 3-Hydroxy-1-jodpropin.
11. Allylurethan von 3-Hydroxy-1-jodpropin.
12. Äthyl- und Propylurethan von 3-Hydroxy-1-jodpropin.

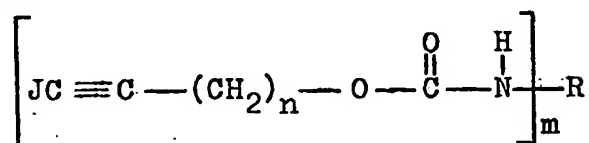
13. Butylurethan von 4-Hydroxy-1-jodpropin.
14. Methylurethan von 4-Hydroxy-1-jodpropin.
15. Fungicide, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Wirkstoff ein Urethan der nachstehenden allgemeinen Formel enthalten



in der R einen ein- bis dreiwertigen (entsprechend m), substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Aryl- oder Alkarylrest mit 1 bis höchstens 20 Kohlenstoffatomen bedeutet sowie m und n gleich oder verschieden sind und jeweils eine ganze Zahl von 1 bis 3 darstellen.

16. Fungicide nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß m 1 ist.
17. Fungicide nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß m 2 ist.
18. Fungicide nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoff das Butylurethan von 3-Hydroxy-1-jodpropin ist.
19. Fungicide nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoff das tert.-Butylurethan von 3-Hydroxy-1-jodpropin ist.
20. Fungicide nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoff das Cyclohexylurethan von 3-Hydroxy-1-jodpropin ist.
21. Fungicide nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoff das Phenylurethan von 3-Hydroxy-1-jodpropin ist.
22. Fungicide nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoff das Hexylurethan von 3-Hydroxy-1-jodpropin ist.
23. Anstrich- oder Überzugsmittel mit fungiciden Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, daß sie als mindestens einen Wirkstoff

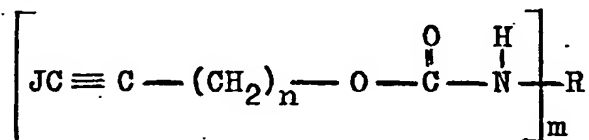
mindestens eine Verbindung der nachstehenden allgemeinen Formel enthalten



in der R einen ein- bis dreiwertigen (entsprechend m), substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Aryl- oder Alkarylrest mit 1 bis höchstens 20 Kohlenstoffatomen bedeutet sowie m und n gleich oder verschieden sind und jeweils eine ganze Zahl von 1 bis 3 darstellen.

24. Mittel nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß der fungicide Wirkstoff das Butylurethan von 3-Hydroxy-1-jodpropin ist.
25. Mittel nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß der fungicide Wirkstoff das tert.-Butylurethan von 3-Hydroxy-1-jodpropin ist.
26. Mittel nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß der fungicide Wirkstoff das Cyclohexylurethan von 3-Hydroxy-1-jodpropin ist.
27. Mittel nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß der fungicide Wirkstoff das Phenylurethan von 3-Hydroxy-1-jodpropin ist.
28. Mittel nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß der fungicide Wirkstoff das Hexylurethan von 3-Hydroxy-1-jodpropin ist.
29. Mittel nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß der fungicide Wirkstoff das Methylurethan von 3-Hydroxy-1-jodpropin ist.
30. Mittel nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß der fungicide Wirkstoff das Äthylurethan von 3-Hydroxy-1-jodpropin ist.

31. Mittel nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß der fungicide Wirkstoff das Propylurethan von 3-Hydroxy-1-jodpropin ist.
32. Mittel nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß der fungicide Wirkstoff das Allylurethan von 3-Hydroxy-1-jodpropin ist.
33. Mittel nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß der fungicide Wirkstoff das Amylurethan von 3-Hydroxy-1-jodpropin ist.
34. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen (fungi), dadurch gekennzeichnet, daß auf die zu schützende Substanz ein Mittel aufgebracht wird, welches mindestens eine Verbindung der nachstehenden allgemeinen Formel



in der R einen ein- bis dreiwertigen (entsprechend m), substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Aryl- oder Alkarylrest mit 1 bis höchstens 20 Kohlenstoffatomen bedeutet sowie m und n gleich oder verschieden sind und jeweils eine ganze Zahl von 1 bis 3 darstellen, enthält.

35. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung ein durch Umsetzung von 3-Hydroxy-1-jodpropin mit einem 1 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylisocyanat erhaltenes Urethan ist.
36. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung ein durch Umsetzung von 4-Hydroxy-1-jodbutin mit einem 1 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylisocyanat erhaltenes Urethan ist.
37. Methylurethan von 4-Hydroxy-1-jodbutin.

378-089

19.

38. Butylurethan von 4-Hydroxy-1-jodbutin.

2433410

- - - - -

- 19 -

409885/1486

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.